

Абдильдина Камилла Манапқызының
6D073900 – Мұнайхимия мамандығы бойынша философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін «Төменгі температурада қататын дизельді отындар
өндірісіне жаңа буынды катализаторлар жасау» тақырыбында жазылған
диссертациясына

АҢДАТПА

Зерттеудің жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс пайдалану сипаттамалары жақсартылған төменгі температурада қататын дизель отынын алу үшін мезокеукті алюмосиликаттар мен табиғи бентонит негізіндегі бифункционалды катализаторларды жасауға арналған.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Бүгінгі таңда орташа және жеңіл мұнай қорының азаюына байланысты, болжам бойынша оның мөлшері 2035 жылға қарай қажетті сұранысты қанағаттандыруға жеткіліксіз болатындықтан, ғылыми қоғамдастықтың алдында ауыр шикі мұнайды және оның туындыларын сапалы өңдеу мәселесі тұр. Бұл әсіресе жоғары парафинді мұнай қорларының басым болуына байланысты Қазақстан үшін өзекті.

Парафинді мұнайдың құнды фракцияларының бірі – тауарлық отын ретінде пайдалануға болатын дизель фракциясы. Алайда, дизель фракциясының құрамындағы қалыпты құрылымдағы алкандардың жоғары (~10-40%) болуы отынның пайдалану сипаттамаларының нашарлауына және соның салдарынан дизель фракцияны суық мезгілде, төмен температурада қосымша өңдеусіз пайдалану мүмкін емес, бұл Қазақстанның қысы суық көптеген аймақтары үшін өте маңызды.

Осыған байланысты дизельді фракциясының гидроизопарафинсіздендіру процесі көбірек қолданылуда, нәтижесінде катализаторлардың қатысуымен н-алкандар тармақталған құрылымның алкандарына айналады және нәтижесінде дизельді фракциясының пайдалану сипаттамалары жақсарады. Бұл процесте ауыспалы металдармен промотирленген цеолиттер мен мезокеукті материалдарға негізделген бифункционалды катализаторлар кеңінен қолданылады.

Жоғарыда айтылғандарға байланысты бұл жұмыс дизельді фракцияларды гидроизопарафинсіздендіру процесінде мезокеукті алюмосиликаттар мен табиғи бентонит негізіндегі промотирленген катализаторлардың белсенділігін зерттеуге арналған. Зерттеудің іске асырылуы бифункционалды катализаторларды синтездеуден, олардың физика-химиялық сипаттамаларын зерттеуден және дизельді фракцияларын депарафинсіздендіру процесінде олардың белсенділігін тексеруден, сондай-ақ процеске дейін және одан кейінгі дизельді фракцияларының көмірсутек құрамы мен пайдалану сипаттамаларын зерттеуден тұрады.

Зерттеу жұмысының мақсаты: дизельді фракцияларын гидроизопарафинсіздендіру процесі үшін мезокеуекті алюмосиликаттар мен бентонит негізіндегі белсенді және селективті бифункционалды катализаторларды әзірлеу.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер шешілді:

- Жоғары дамыған меншікті бетінің ауданы және үлкен көлемді кеуектері бар мезокеуекті алюмосиликаттардың синтезі.

- Мезокеуекті алюмосиликат және Таған кен орнының белсендірілген бентониті негізіндегі бифункционалды катализаторлардың синтезі.

- Синтезделген алюмосиликаттар мен олардың негізіндегі бифункционалды катализаторлардың физика-химиялық сипаттамаларын зерттеу.

- 260-340°C температуралар, 1-3 МПа қысым, шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы $0,5-2 \text{ сағ}^{-1}$ интервалында ағын типті реактордағы дизельді фракциясын гидроизопарафинсіздендіру процесінде мезокеуекті алюмосиликат пен белсендірілген бентонит негізіндегі бифункционалды катализаторлардың белсенділігіне промотирлеуші қоспалардың табиғаты мен құрамының әсерін зерттеу.

- Синтезделген катализаторлардың қатысуымен дизель фракцияларын гидроизопарафинсіздендіру процесінің оңтайлы параметрлерін анықтау.

- Төмен температуралық сипаттамалары бар дизель отынын алу.

- Мезокеуекті алюмосиликаттар мен белсендірілген бентонит негізінде синтезделген катализаторлардың қатысуымен дизельді фракцияларды гидроизопарафинсіздендіру процесінде жоғары n-парафиндердің түрленуінің ықтимал механизмін құрастыру.

Зерттеу нысандары: мезокеуекті алюмосиликат, белсендірілген бентонит, отырғызылған бифункционалды моно- және биметалл Ni, Mo, Ni-Mo-құрамында бар катализаторлар, дизельді отын.

Зерттеу пәні: дизельді отынды гидроизопарафинсіздендіру процесі үшін тиімді катализаторларды синтездеу әдістері және олардың физикалық-механикалық және физика-химиялық қасиеттері, сонымен қатар каталитикалық белсенділігі.

Зерттеу әдістері: Синтезделген үлгілер келесі әдістермен зерттелді: азоттың төмен температуралы адсорбциясы/десорбциясы, кіші бұрышты және кең бұрышты шашырауы, адсорбцияланған пиридиннің диффузды шағылысуының Фурье түрлендіруімен инфрақызыл спектроскопия, Фурье түрлендіруі бар инфрақызыл спектроскопия, аммиактың температуралық бағдарламаланған десорбциясы, сутегінің температуралық бағдарламаланған тотықсыздануы және сканерлеуші электронды микроскопия. Дизельді фракциялардың сынауға дейін және одан кейінгі құрамы мен физика-химиялық сипаттамалары хромато-масс-спектрометрия әдісімен талданды және келесі сипаттамалар анықталды: дизель фракцияларының бұлттану температурасы және қатаю температурасы, тығыздығы, күкірт мөлшері, жабық тигельдегі тұтану температурасы, сүзгіштіктің шекті температурасы, цетан индексі және цетан саны.

Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы мен нәтижелері:

1. $(C_2H_5O)_4Si$ пен $(екіншілік-BuO)_3Al/Al(Oi-Pr)_3$ және құрылымдаушы агент ретінде гексадециламинмен жоғары дамыған меншікті беті $500 \text{ м}^2/\text{г}$ -нан асатын, кеуек көлемі $0,8 \text{ см}^3/\text{г}$ -нан асатын және мезокеуегі диапазонында (2-4 нм) жатқан кеуек өлшемдері бар мезокеуекті материалдар синтезделді.

2. Дизельді отынын гидроизопарафинсіздендіру процесін селективті жүргізуге мүмкіндік беретін Льюис пен Бренстед қышқылдық орталықтарының күштерінің қажетті тепе-теңдігімен мезокеуекті алюмосиликат пен Таған кен орнының белсендірілген бентонитіне негізделген бифункционалды катализаторлар (Ni/MAS-H-бентонит, Mo/MAS-H-бентонит и Ni-Mo/MAS-H-бентонит) алғаш рет синтезделді.

3. Синтезделген катализаторлардың (Ni/MAS-N-бентонит, Mo/MAS-N-бентонит және Ni-Mo/MAS-N-бентонит) физика-химиялық сипаттамалары азотты төмен температуралы адсорбция/десорбция, кіші бұрышты және кең бұрышты шашырауы, адсорбцияланған пиридин ИҚ-Фурье спектроскопия, Фурье түрлендіруі бар инфрақызыл спектроскопия, аммиактың температуралық бағдарламаланған десорбциясы, сутегінің температуралық бағдарламаланған тотықсыздануы әдістерін қолдану арқылы зерттелді.

4. Алғаш рет $260-340^\circ\text{C}$ температуралар, 1-3 МПа қысым, шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы $0,5-2 \text{ сағ}^{-1}$ интервалында ағын типті реактордағы дизельді фракциясын гидроизопарафинсіздендіру процесінде қышқыл компоненттері мезокеуекті алюмосиликаттар мен белсендірілген бентонит болып табылатын бифункционалды катализаторлардың белсенділігіне промотирлеуші қоспалардың табиғаты мен құрамының әсері зерттелді.

5. 5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит катализатор қатысында 320°C температурада, 2 МПа қысымда және 1 сағ^{-1} шикізатты берудің көлемдік жылдамдығында гидроизопарафинсіздендіру процесінде дизельді фракциясының максималды шығымы $97,4\%$ -ға қол жеткізілетіні анықталды.

6. Синтезделген бифункционалды катализаторды 5%Ni-1%Mo/MAS-H-бентонит (35:65 мас. %) қолдану дизельді фракцияларын гидроизопарафинсіздендіру процесінде, процесті жүргізудің оңтайлы жағдайларында, суық климаттық отындарға қойылатын талаптарға жауап беретін төмен температуралық сипаттамалары бар дизель отынын алуға мүмкіндік береді: сүзгіштіктің шекті температурасы – минус 33°C , жабық тигельдегі тұтану температурасы – 39°C және қатаю температурасы – минус 36°C .

7. Бифункционалды никель-, молибден-, никель-молибденқұрамды катализаторлардың қатысуымен дизель фракцияларын гидроизопарафинсіздендіру процесінде мезокеуекті алюмосиликаттар мен белсендірілген бентонит негізінде жоғары n-парафиндерді түрлендірудің ықтимал механизмі ұсынылды.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидаттар:

1. Жұмыста мезокеуекті материалды синтездеу $(C_2H_5O)_4Si$ пен (екіншілік- $BuO)_3Al/Al(Oi-Pr)_3$ конденсациялау арқылы ұсынылған әдістемесін қолдану және гексадециламинді құрылымдық агент ретінде пайдалану кезінде меншікті беті $500 \text{ м}^2/\text{г}$ -нан асатын, кеуек көлемі $0,8 \text{ см}^3/\text{г}$ -нан асатын және мезокеуек диапазонында (2-4 нм) жататын кеуек өлшемдері бар үлгілерді алуға мүмкіндік береді.

2. Монометалдыға қарағанда биметалдық жүйелермен (Ni-Mo) бифункционалды катализатордың тасымалдаушысын (MAS-H-бентонит) промотирлеу Льюис пен Бренстед катализаторларының қышқылдық орталықтарының күштерінің қажетті тепе-теңдігіне қол жеткізуге ықпал етеді, бұл оларға дизельді отынын гидроизопарафинсіздендіру процесін селективті жүргізуге мүмкіндік береді.

3. Гидроизопарафинсіздендіру процесінде дизельді фракциясының ең үлкен шығымы (97,4%) 5% Ni - 1% Mo/MAS-H-бентонит (35:65 мас.%) катализаторда қол жеткізіледі, бұл төмен температуралық сипаттамалары бар дизельді отынын алуға мүмкіндік береді: сүзілудің шекті температурасы – минус 33°C , жабық тигельдегі тұтану температурасы – 39°C және қатаю температурасы – минус 36°C .

Зерттеу нәтижелерінің теориялық және практикалық маңыздылығы: Дизельді фракцияларды гидроизопарафинсіздендіру процесінде промотирленген катализаторлардың белсенділігін зерттеу елдің мұнайхимия индустриясының технологиялық қажеттіліктеріне жауап береді. Қазақстандық мұнайдың ерекшелігін есепке алу және катализаторлар құрамында отандық шикізат ресурстарын (Таған кен орнының бентониті) пайдалану платина негізіндегі қымбат шетелдік катализаторлардың импортын алмастыруға ықпал етеді, бұл да оң экономикалық әсер береді. Бұдан басқа, мұнайхимия өнеркәсібін дамыту және катализаторларды әзірлеу/өндіру ел экономикасын әртараптандыруға ықпал ететін болады, оның маңыздылығын ҚР Президенті бірнеше рет атап өтті.

Дизельді отындарын гидроизопарафинсіздендіру процесінде мезокеуекті алюмосиликаттар мен табиғи бентонит негізінде промотирленген катализаторлардың анықталған белсенділігі катализаторлар өндіру технологиясының дамуына үлес қосуға және дизельді отындарының пайдалану сипаттамаларын жақсарту саласындағы өз трендтерін жасауға мүмкіндік береді.

Ғылымды дамыту бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі. Жұмыс ҚР Ғылым және жоғары білім министрлігі қаржыландыратын жобалар шеңберінде орындалды: AP08052032 «Төмен температуралы қасиеттері жақсартылған дизель отынын өндіру үшін мезокеуекті алюмосиликаттар негізінде жаңа катализаторларды алу технологиясын жасау» (мемлекеттік тіркеу № 0120PK00096, 2020-2022 жж.); AP15473256 «Төменгі температурада қататын дизельді отындар өндірісіне жаңа буынды катализаторлар жасау» (мемлекеттік тіркеу № 0122PK00919, 2022-2024 жж.).

Жарияланымдар. Диссертациялық жұмыстың зерттеу нәтижелері 17 ғылыми еңбекте жарияланды, оның ішінде:

1-мақала халықаралық рецензияланған Open Chemistry журналында (Q2, процентиль 54%);

ҚР БҒМ Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдар тізбесіне кіретін 7 мақала;

9 халықаралық ғылыми конференциялар материалдары мен тезистері.

Әр мақаланы дайындауға докторанттың жеке үлесі

1. «Open Chemistry» журналында шыққан «The mesoporous aluminosilicate application as support for bifunctional catalysts for n-hexadecane hydroconversion» атты мақала: әдеби деректерге шолу жасау және талдау, Гази университетінде эксперименттік мәліметтер алу, нәтижелерді алу және өңдеу, әдеби деректерді талдау.

2. «Қазақстанның химиялық журналы» журналында шыққан «N-hexadecane hydroisomerization in the presence of Al-HMS – based bifunctional catalyst» атты мақала: эксперименттік деректерді алу, шолуды дайындау және деректерді талдау.

3. «Қазақстан өнеркәсібі» журналында шыққан «Hydroisomerization of diesel fractions of Kumkol and Zhetybay oils in the presence of a bifunctional catalyst based on mesoporous aluminosilicate» атты мақала: эксперименттік деректерді алу, шолуды дайындау және деректерді талдау.

4. «Қазақстанның химиялық журналы» журналында шыққан «Мезокеуекті алюмосиликаттарына негізделген композиттердің физика-химиялық сипаттамалары және каталитикалық белсенділігі» атты мақала: эксперименттік деректерді алу, шолуды дайындау және деректерді талдау.

5. Қазақстан республикасы ұлттық ғылым академиясының Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ хабарлары журналында шыққан «Synthesis and physicochemical characteristics of mesoporous aluminosilicates» атты мақала: деректерді шолу мен талдауды дайындау, эксперименттік деректерді алу және талқылау, нәтижелерді алу және өңдеу.

6. «Мұнай және газ» журналында шыққан «Мұнай өңдеудегі парафинсіздендіру процесінің эволюциясы және рөлі» атты мақала: шолуды дайындау және деректерді талдау.

7. «Мұнай және газ» журналында шыққан «Гидроизомерлеу процесі үшін катализаторлардың құрамындағы байланыстырғыштың рөлі» атты мақала: шолуды дайындау, эксперименттік деректерді алу және талқылау, нәтижелерді алу және өңдеу.

8. «Мұнай және газ» журналында шыққан «Мезокеуекті алюмосиликаттар – мұнайхимия процестерінің катализаторларының перспективті тасымалдаушылары» атты мақала: эксперименттік деректерді алу және талқылау, нәтижелерді алу және өңдеу.

9. Ғылыми конференциялар мен симпозиумдар баяндамаларының материалдары: эксперименттік деректерді алу және сипаттау, талдау нәтижелерін талқылау және алу, материалдарды дайындау.